

Theoretical study of solvent effects on molecular and electronic structures of free radicals

著者	Takase Hideto
内容記述	Thesis (Ph.D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 1229, 1994.3.25
発行年	1994
URL	http://hdl.handle.net/2241/4916

氏 名(本 籍)	高 ^{たか} 瀬 ^せ 秀 ^{ひで} 人 ^と (三 重 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 1,229 号
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	化 学 研 究 科
学 位 論 文 題 目	Theoretical Study of Solvent Effects on Molecular and Electronic Structures of Free Radicals (フリーラジカルの分子構造及び電子構造に対する溶媒効果の理論的研究)
主 査	筑波大学教授 理学博士 菊 池 修
副 査	筑波大学教授 理学博士 徳 丸 克 己
副 査	筑波大学教授 理学博士 池 田 龍 一
副 査	筑波大学教授 理学博士 河 鳶 拓 治

論 文 の 要 旨

溶媒効果を取り入れた理論計算は量子化学、計算化学の分野で現在最も注目されている課題の一つである。溶媒効果の理論的モデルはモンテカルロ (MC) 法などのシミュレーションと分子軌道 (MO) 法に大別されるが、前者は溶媒の集団としての性質を取り入れることができるが溶質分子の電子構造変化を記述しない。一方、MO 法では電子構造を計算できるが数多くの溶媒分子を含めた統計的情報は得られない。この論文では両者の利点を取り入れた新しい MC-MO 複合法を提案し、それに基づいてフリーラジカルの分子構造と電子構造に与える溶媒の効果を解析した。

第 1 章では、MCシミュレーションの過程で溶液構造をサンプリングして ab initio MO 計算を行う MC-MO 複合法を提案し、その計算方法を述べている。また、新たに開発したプログラムシステム SIMPLS について解説した。

第 2 章では、本研究で用いた 3 種のプロトン性溶媒、 H_2O 、 CH_3OH 、 CHCl_3 の MC シミュレーションを行い、得られた相互作用エネルギーと動径分布関数に基づいて、溶媒の水素結合性及び構造的の違いを明らかにした。

第 3 章においては、 H_2O 、 CH_3OH および CHCl_3 溶媒を用い、 H_2NO 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NO}$ ラジカルの ESR スペクトル超微細結合定数 (hfcc) に対する溶媒効果を解析した。 H_2NO では、NO 結合の分子平面からの折れ曲がり角 θ および H 原子の hfcc に大きな影響を与えるため、溶媒の配置に加えて NO 結合の折れ曲がり角 θ も含めて MC シミュレーションを行った。溶質-溶媒間ポテンシャル関数は ab initio MIDI-4 *MO 計算による相互作用エネルギーを再現するよう決定した。角度 θ に対する自由エネル

ギー変化は統計摂動法により θ を 10° 刻みで計算した。真空中では $\theta = 36.5^\circ$ が最安定構造となり、平面構造とのエネルギー差は 0.86 kcal/mol であった。この平面化に対するエネルギー障壁は溶液中ではほとんど消失し、溶液中では平面構造をとる確率が大きくなることが示された。MC シミュレーションで得られた溶媒構造を 100 サンプル選び、点電荷近似で溶媒効果を取り入れた MO 計算を行って hfcc の溶媒依存性を調べた。極性溶媒中での hfcc の増大は H_2NO のコンフォメーション変化に基づく結論された。

第 4 章では炭素中心ラジカル溶液中における安定性を考察した。炭素中心ラジカルは電子供与基と電子吸引基が非対称に置換された場合、それらで対称に置換された場合に比べて著しく安定化することが知られている。この安定化は溶媒により引き起こされることに着目し、 H_2O 中における $\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$, $\text{CH}(\text{OH})_2$, $\text{CH}(\text{CN})_2$ ラジカルの安定性を比較した。この 3 種のラジカルの水和自由エネルギー差の計算から、 $\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$ は他の 2 つのラジカルに比べ水和により大きな安定化を得ていることが示された。MC シミュレーションによる溶質-溶媒間相互作用エネルギー分布の解析と MO 計算から得られたラジカル分子の電子構造変化より、この安定化はラジカルの OH 基と水との相互作用が CN 基により増幅されることに起因することを明らかにした。

審 査 の 要 旨

本論文は溶媒効果を取り入れる 2 つの代表的モデルを組み合わせることにより、溶液中における分子の電子構造と分子構造を正しく解析できる MC-MO 複合法を提案し、それに基づいてフリーラジカルの hfcc と安定性に対する溶媒の寄与を明らかにした。ニトロキシドラジカルの N および H 原子の hfcc が極性溶媒中で増加すること、非対称炭素中心ラジカルが溶液中で大きく安定化することなどの実験事実は、MC シミュレーションと MO 計算により得られた溶媒-溶質相互作用と電子状態のミクロ的解析によって正しく説明できた。この研究が提案した MC-MO 複合法において、多数の溶媒分子を点電荷で近似するところにさらに改良の余地も残されているが、溶液中の分子の電子構造と分子構造の理論計算に新しい有効な手法を提供する貴重な研究といえる。本論文は量子化学、計算化学の研究分野を発展させる研究として、きわめて高く評価できる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。